

⑩日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭53-92722

⑫Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号  
C 07 C 91/16  
C 07 C 89/04

⑬日本分類  
16 C 421

庁内整理番号  
7248-43

⑭公開 昭和53年(1978)8月15日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 2 頁)

→ ⑮ 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの精  
製方法

⑯特 願 昭52-6333

⑰出 願 昭52(1977)1月25日

⑱発明者 玉置晃弘

大牟田市平原町300番地  
山本耕介

大牟田市鳥塚町116番地

⑲出願人 三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2  
番5号

明細書

1. 発明の名称

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの精製方  
法

2. 発明の範囲

1,4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの硫酸塩  
を水溶液より再結晶させ、次で中和することを特  
徴とする4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの  
精製方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミン  
の精製法に関するもの。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンは有機物  
質の優化防止剤として用いられるほか、農業、医  
薬、ポリマー、その他有機合成の中間体として有  
用な物質である。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンはバラア  
ミノフェノールの2分子より脱アンモニア縮合反  
応により製造することができる化合物であり、こ  
の方法で製造された粗製品には、原料のバラアミ

ノフェノールの他に構造不明の高分子物が不純物  
として含まれる。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの精製法  
として、従来水またはその他の溶剤を用いて、こ  
の化合物自体を再結晶させる方法が行わされて来た  
が、水を用いる場合には極めて多量の水を必要と  
する不便があり、また、有機溶剤を用いる場合に  
は、4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンが、溶  
液状態で極めて酸化されやすいため、厳重に酸素  
を排除しなければならないという欠点がある。

本発明者らは、4,4'-ジヒドロキシジフェニル  
アミンの硫酸塩が結晶化しやすく、かつ空気に対  
して比較的安定であることに着目し、検討を重ね  
た結果、硫酸塩を水より再結晶させ、次で中和  
する方法が簡便かつすぐれた精製方法であること  
を見出し、本発明に到達した。

本発明の方法によつて精製される4,4'-ジヒド  
ロキシジフェニルアミンの粗製品としては、例え  
ばバラアミノフェノールの脱アンモニア縮合反  
応を経て得られる、未反応原料およびタール状物等

の不純物を多量含む混合物を用いてもよいが、また、一旦大部分の不純物を除去した後に得られる比較的不純物が少ない製品を用いてもよい。

本発明の方法を実施するには4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの粗製品を1.0ないし5.0当量の硫酸を含む水溶液3部ないし10部に加え、加熱溶解し、必要があれば活性炭を用いて脱色し、冷却して結晶を析出させ、沪過して少量の水で洗つたのち、水にけんたくさせ、中和してpH 6ないし8とし、沪過して水洗し、乾燥すればよい。これらの操作は、酸化による不純物の生成を避けるため、不活性気体の雰囲気下で行うのが望ましい。

4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンはあらかじめ硫酸塩として用いることも効能可能である。

中和には通常用いられるアルカリを使用することができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、水酸化アンモニウム等が用いられる。

粗製品からの回収率は通常充分高いが、硫酸塩

解させ、約1%の活性炭で脱色したのち冷却して析出した結晶を沪過し、約5%の水で手早く洗い、たゞちに50%の水に懸濁させ、水酸化ナトリウム水溶液で中和して析出した白色の固体を沪過し、水洗し、乾燥した。粗製品の収量は280gで、粗製品からの回収率は82%であつた。

このようにして精製された4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンは無色の微粉末状固体で、ガスクロマトグラフィーによる分析ではパラアミノフェノールその他の不純物は検出されなかつた。融点は168~90で文献値と一致した。元素分析値(炭素71.67%、水素5.45%、窒素6.90%)は計算値(炭素71.63%、水素5.51%、窒素6.96%)とよく一致した。

#### 実施例2

実施例1に従つて反応および精製を行つたが、硫酸および硫酸の中和には水酸化ナトリウム水溶液のかわりにアンモニア水を用いたところ、実施例1と本質的に同様の結果が得られた。即ち、粗製品の収量329g、精製品の収量280g、精製品

の母液を繰り返すことにより、回収率を更に向上させることが可能である。

本発明の方法によつて得られる精製品は無色で、パラアミノフェノールを事实上含まないことがガスクロマトグラフィーによりたしかめられている。

次に実施例により、本発明の方法を詳しく述べる。

#### 実施例1

パラアミノフェノール6.0gおよびスルフアニル酸0.2gを混合し、窒素雰囲気中、210℃で1時間攪拌したのち、反応混合物を30%の5%硫酸中に排出し、活性炭で脱色し、水酸化ナトリウム水溶液で中和した。析出した沈殿を沪過し、水洗し、乾燥して4,4'-ジヒドロキシジフェニルアミンの粗製品3.42gを得た。融点は158~164℃(文献値169°、174°)であつた。この粗製品は淡い青紫色を呈し、ガスクロマトグラフィーにより、約0.3%のパラアミノフェノールを含むことが判つた。

この粗製品を3.5%硫酸25mlに加えて加熱溶

よりの精製品の回収率85%であつた。

#### 実施例3

パラアミノフェノール6.0gおよびスルフアニル酸0.2gを混合し、窒素雰囲気中、210℃で1時間攪拌した。この反応混合物を5%硫酸30%中に加え、80~90℃で活性炭を用いて溶液が透明な暗褐色を呈するまで脱色し、放冷した。析出した結晶を沪過し、約5%の水で手早く洗浄したのち、50%の水に懸濁させて水酸化ナトリウム水溶液で中和した。析出した結晶を沪過し、水洗し、乾燥した結果、無色の粉末259gが得られた。このものの融点は167~9℃であり、ガスクロマトグラフィーでは、パラアミノフェノール等の不純物は検出されなかつた。

特許出願人 三井東圧化学株式会社